



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q76394

Toshihiro ISE

Appln. No.: 10/644,830

Group Art Unit: not yet assigned

Confirmation No.: not yet assigned

Examiner: not yet assigned

Filed: **August 21, 2003**

For: LIGHT EMITTING ELEMENT

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is one (1) certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Darryl Mexic  
Registration No. 23,063

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

**23373**

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2002-241663

Date: **October 20, 2003**

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2 0 0 2 年 8 月 2 2 日

Toshihiro ISE  
LIGHT EMITTING ELEMENT  
Date Filed: August 21, 2003  
Darryl Mexic  
1 of 1

Q76394

(202) 293-7060

出 願 番 号  
Application Number:

特 願 2 0 0 2 - 2 4 1 6 6 3

[ ST.10/C ]:

[ J P 2 0 0 2 - 2 4 1 6 6 3 ]

出 願 人  
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2 0 0 3 年 6 月 9 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太 田 信 一 郎

出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 4 4 7 6 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04012

【提出日】 平成14年 8月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/14

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 伊勢 俊大

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光素子

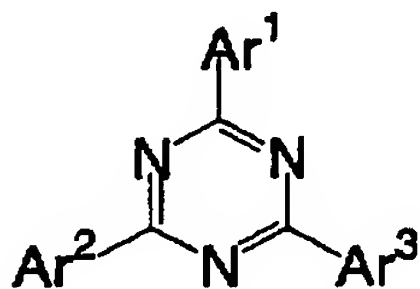
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一対の電極間に、発光層を含む少なくとも一層の有機層を有する発光素子であって、該有機層の少なくとも一層が、実質的に、炭素原子、フッ素原子、及び窒素原子から構成される化合物を少なくとも一種含有することを特徴とする発光素子。

【請求項 2】 前記実質的に、炭素原子、フッ素原子、及び窒素原子から構成される化合物が、下記一般式（I）で表されることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【化 1】

一般式 (I)



（一般式（I）中、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 及び $Ar^3$ は、炭素原子及びフッ素原子のみからなるアリール基を表す。）

【請求項 3】 前記実質的に、炭素原子、フッ素原子、及び窒素原子から構成される化合物のガラス転移温度が、 $130^{\circ}\text{C}$ 以上、 $400^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の発光素子。

【請求項 4】 励起三重項状態からの発光を利用することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の発光素子。

【請求項 5】 前記実質的に、炭素原子、フッ素原子、及び窒素原子から構成される化合物の最低励起三重項エネルギー準位が、 $65\text{ kcal/mol}$ （ $272.35\text{ kJ/mol}$ ）以上、 $95\text{ kcal/mol}$ （ $398.05\text{ kJ/mol}$ ）以下であることを特徴とする請求項 4 に記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発光素子に関するものであり、特に高輝度で発光効率が高く、耐久性に優れる発光素子に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

有機電界発光（E L）素子は、低電圧駆動で高輝度の発光が得られることから、近年活発な研究開発が行われている。一般に有機E L素子は、発光層及び該層を挟んだ一对の対向電極から構成されており、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が発光層において再結合し、生成した励起子からの発光を利用するものである。

【 0 0 0 3 】

近年、有機E L素子の高効率化が進み、イリジウム錯体を発光材料に用いた有機E L素子の外部量子効率、従来の限界とされていた5 %を超え、8 %に到達している（A p p l i e d P h y s i c s L e t t e r s, 7 5 巻, 4 頁, 1 9 9 9 年発行）。

一方、特開2 0 0 1 - 2 4 7 4 9 8 号公報には、炭素原子及びフッ素原子のみから構成される材料を用いた有機E L素子が開示されている。

しかしながら、従来の有機E L素子における耐久性は充分ではなく、高い発光輝度、発光効率を示し、かつ耐久性に優れた有機E L素子の開発が切望されているのが現状である。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、高い発光輝度、発光効率を示し、かつ耐久性に優れた発光素子を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

前記課題は、以下の手段により達成された。

< 1 > 一对の電極間に、発光層を含む少なくとも一層の有機層を有する発光

素子であって、該有機層の少なくとも一層が、実質的に、炭素原子、フッ素原子、及び窒素原子から構成される化合物を少なくとも一種含有することを特徴とする発光素子である。

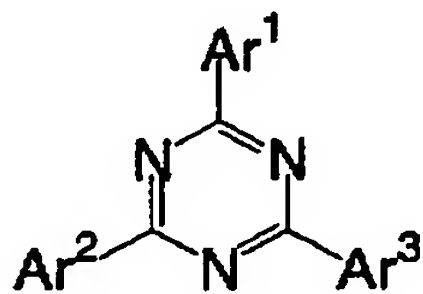
【 0 0 0 6 】

< 2 > 前記実質的に、炭素原子、フッ素原子、及び窒素原子から構成される化合物が、下記一般式 (I) で表されることを特徴とする前記< 1 >に記載の発光素子である。

【 0 0 0 7 】

【化 2】

一般式 (I)



【 0 0 0 8 】

一般式 (I) 中、 $A r^1$ 、 $A r^2$ 及び $A r^3$ は、炭素原子及びフッ素原子のみからなるアリール基を表す。

【 0 0 0 9 】

< 3 > 前記実質的に、炭素原子、フッ素原子、及び窒素原子から構成される化合物のガラス転移温度が、 $130^{\circ}\text{C}$ 以上、 $400^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする前記< 1 >又は< 2 >に記載の発光素子である。

【 0 0 1 0 】

< 4 > 励起三重項状態からの発光を利用することを特徴とする前記< 1 >～< 3 >のいずれかに記載の発光素子である。

【 0 0 1 1 】

< 5 > 前記実質的に、炭素原子、フッ素原子、及び窒素原子から構成される化合物の最低励起三重項エネルギー準位が、 $65\text{ kcal/mol}$  ( $272.35\text{ kJ/mol}$ ) 以上、 $95\text{ kcal/mol}$  ( $398.05\text{ kJ/mol}$ ) 以下

であることを特徴とす前記< 4 >に記載の発光素子である。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の発光素子について詳細に説明する。

本発明の発光素子は、一对の電極間に、発光層を含む少なくとも一層の有機層を有する発光素子であって、該有機層の少なくとも一層が、実質的に、炭素原子、フッ素原子、及び窒素原子から構成される化合物（以下、適宜「特定の化合物」と称する。）を少なくとも一種含有することを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

前記特定の化合物において「実質的に、炭素原子、フッ素原子、及び窒素原子から構成される」とは、当該化合物中に、炭素原子、フッ素原子、及び窒素原子以外の原子、即ち、水素原子を始めとする他の原子を全く含まないことが最も好ましいことを意味する。但し、水素原子に関しては、当該化合物中に含まれる炭素原子 6 個につき水素原子が 2 個以下（より好ましくは 1 個以下）程度が含まれるものであっても、本発明の効果を十分に発揮することができる。

【 0 0 1 4 】

前記特定の化合物のガラス転移温度（ $T_g$ ）としては、発光素子の耐久性を勘案すると、 $130^{\circ}\text{C}$ 以上 $400^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $135^{\circ}\text{C}$ 以上 $400^{\circ}\text{C}$ 以下であり、さらに好ましくは $140^{\circ}\text{C}$ 以上 $400^{\circ}\text{C}$ 以下であり、特に好ましくは $150^{\circ}\text{C}$ 以上 $400^{\circ}\text{C}$ 以下であり、最も好ましくは $160^{\circ}\text{C}$ 以上 $400^{\circ}\text{C}$ 以下である。

ここで、ガラス転移温度（ $T_g$ ）は、示差走査熱量測定（DSC）、示差熱分析（DTA）などの熱測定や、X線回折（XRD）、偏光顕微鏡観察などにより確認することができる。

【 0 0 1 5 】

本発明の発光素子は、後述するごとく、励起一重項状態からの発光を利用するものでも、励起三重項状態からの発光を利用するものでもいずれでもよいが、励起三重項状態からの発光を利用する発光素子である場合には、前記特定の化合物の最低励起三重項エネルギー準位（ $T_1$ 準位）は、 $65\text{ kcal/mol}$ （ $27$



2. 3 5 k J / m o l ) 以上、9 5 k c a l / m o l ( 3 9 8 . 0 5 J / m o l ) 以下が好ましく、より好ましくは 6 7 k c a l / m o l ( 2 8 0 . 7 3 k J / m o l ) 以上、9 5 k c a l / m o l ( 3 9 8 . 0 5 J / m o l ) 以下であり、さらに好ましくは 6 9 k c a l / m o l ( 2 8 9 . 1 1 k J / m o l ) 以上、9 5 k c a l / m o l ( 3 9 8 . 0 5 J / m o l ) 以下であり、特に好ましくは 7 1 k c a l / m o l ( 2 9 7 . 4 9 k J / m o l ) 以上、9 5 k c a l / m o l ( 3 9 8 . 0 5 J / m o l ) 以下である。

【 0 0 1 6 】

以下、前記実質的に、炭素原子、フッ素原子、及び窒素原子から構成される化合物（特定の化合物）について、詳細に説明する。

【 0 0 1 7 】

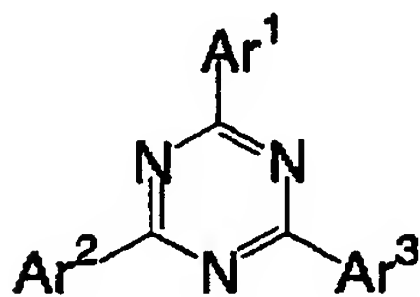
<一般式 (I) で表される化合物>

本発明において用いられる前記特定の化合物のうち好ましくは、下記一般式 (I) で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

【化 3】

一般式 (I)



【 0 0 1 9 】

一般式 (I) 中、A r <sup>1</sup>、A r <sup>2</sup> 及び A r <sup>3</sup> は、炭素原子及びフッ素原子のみからなるアリール基を表す。

【 0 0 2 0 】

以下、一般式 (I) で表される化合物について詳細に説明する。

前記 A r <sup>1</sup>、A r <sup>2</sup> 及び A r <sup>3</sup> で表される、炭素原子及びフッ素原子のみからなるアリール基は、互いに同一でも異なってもよく、また単環でも二つ以上の

環が縮環した縮合環であってもよい。

【 0 0 2 1 】

前記  $A r^1$ 、 $A r^2$  及び  $A r^3$  として好ましくは、ペルフルオロフェニル基、ペルフルオロビフェニル基、ペルフルオロナフチル基、ペルフルオロアントラセニル基、ペルフルオロフェナントリル基、ペルフルオロピレニル基、ペルフルオロナфтаセニル基、ペルフルオロペリレニル基等が挙げられ、好ましくはペルフルオロフェニル基、ペルフルオロビフェニル基、ペルフルオロナフチル基である。

【 0 0 2 2 】

また、前記  $A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^3$  及び  $A r^4$  は、さらに任意の位置で炭素原子及びフッ素原子のみからなるアリール基により置換されていてもよく、置換基として用いられる炭素原子及びフッ素原子のみからなるアリール基としては、前記  $A r^1$ 、 $A r^2$  及び  $A r^3$  で表される基として挙げたものが適用でき、好ましい範囲も同様である。

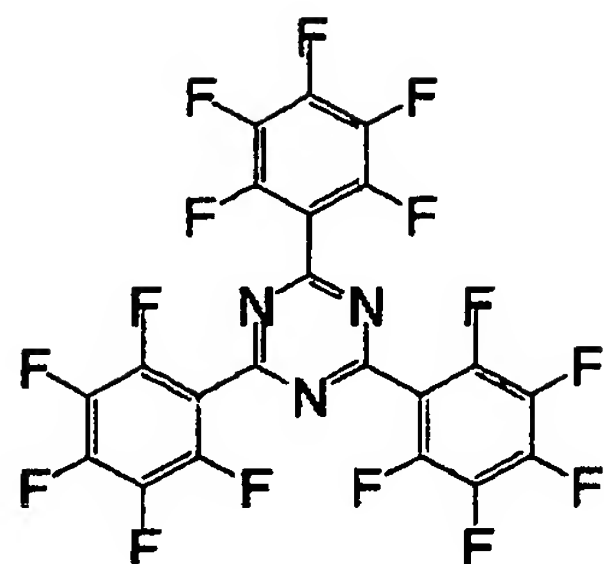
【 0 0 2 3 】

以下に、本発明における特定の化合物の具体例（例示化合物（I-1）～（I-12））を列挙するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

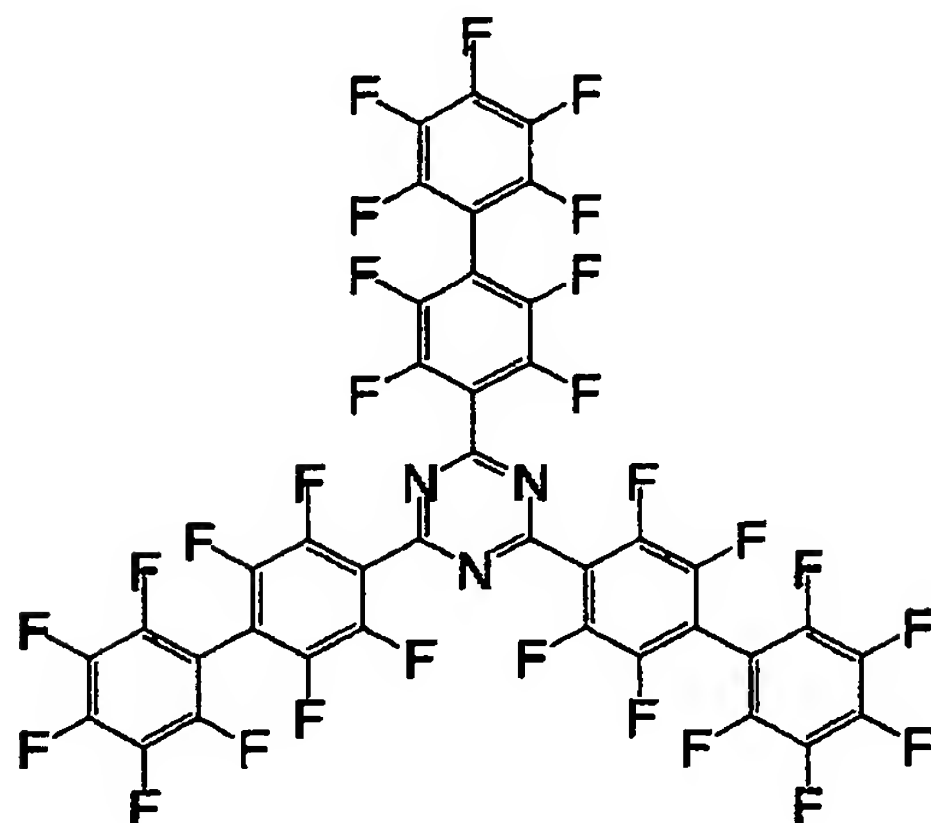
【 0 0 2 4 】

【化 4】

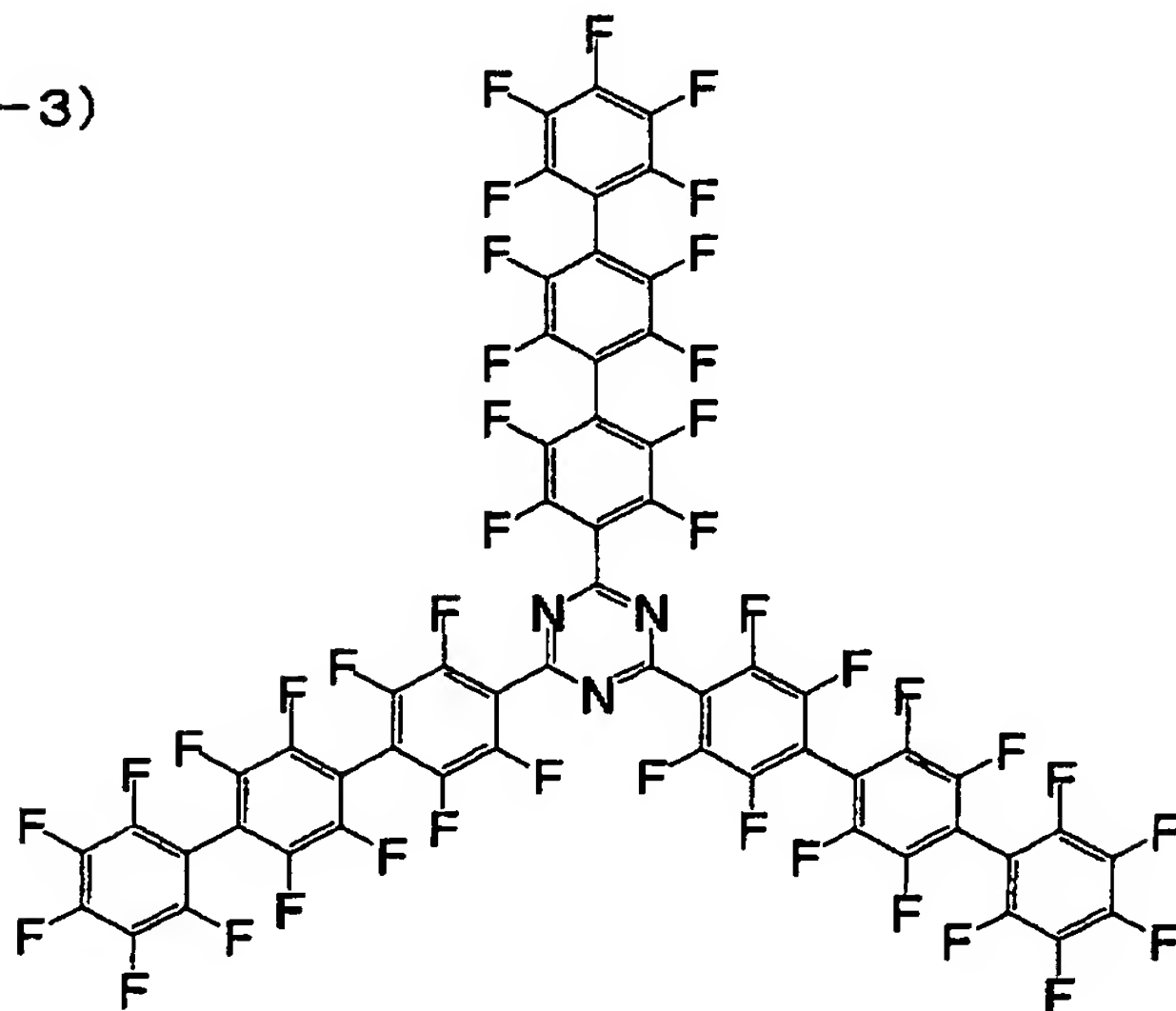
(I-1)



(I-2)



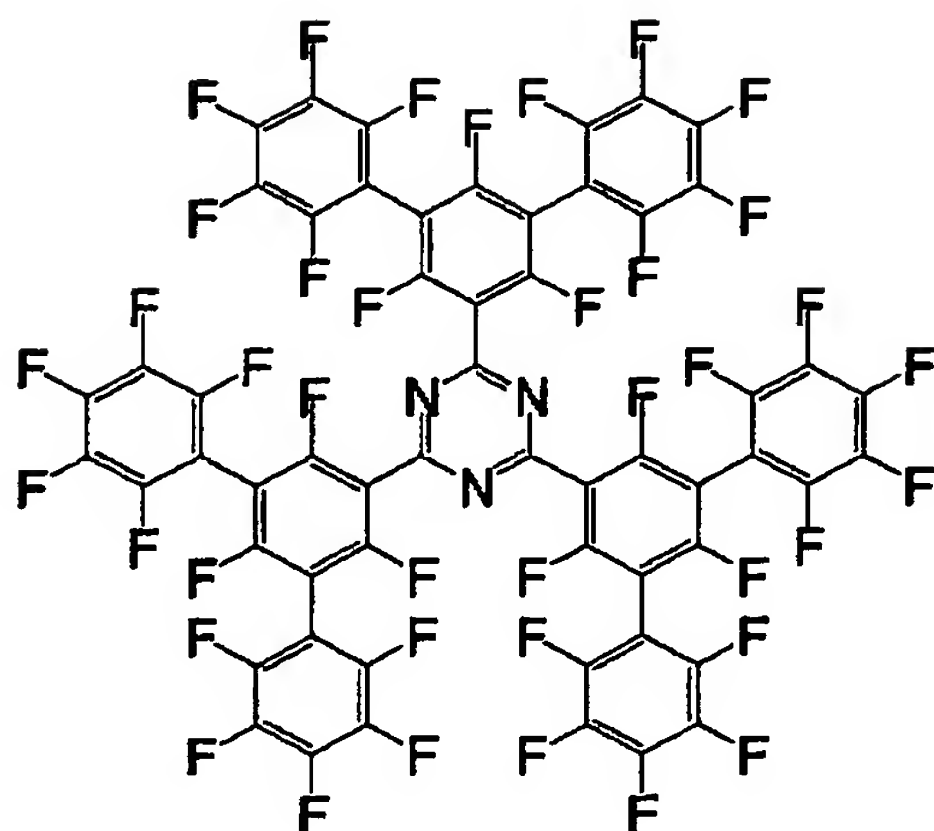
(I-3)



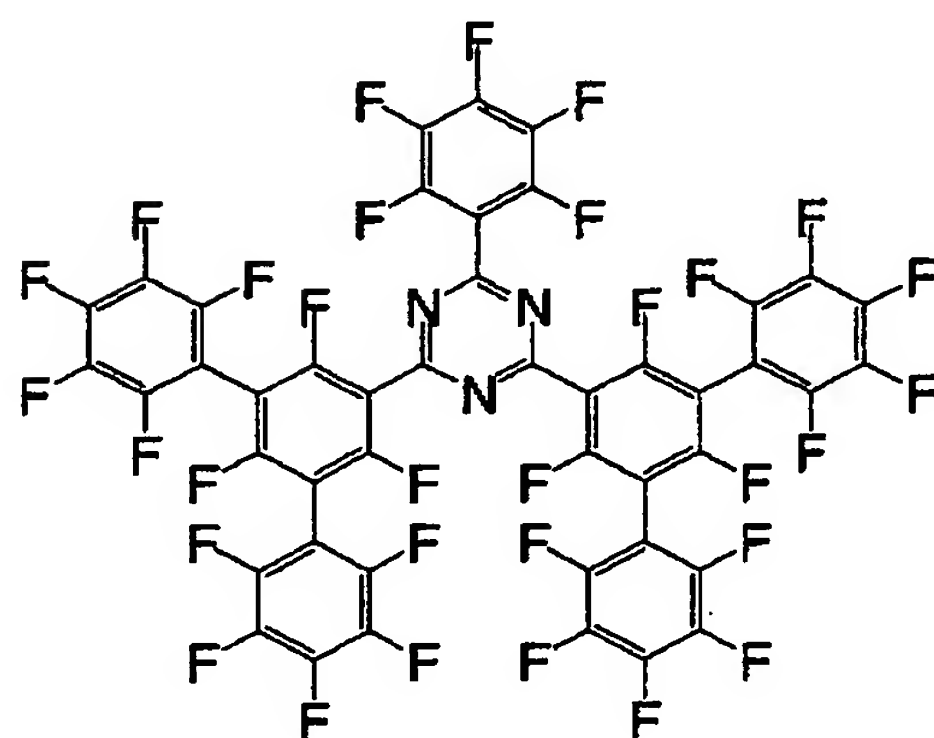
【0 0 2 5】

【化 5】

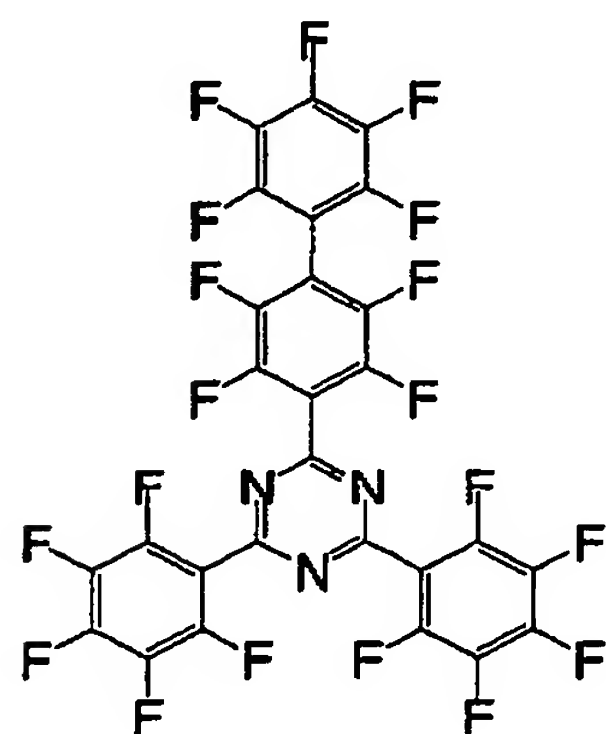
(I-4)



(I-5)



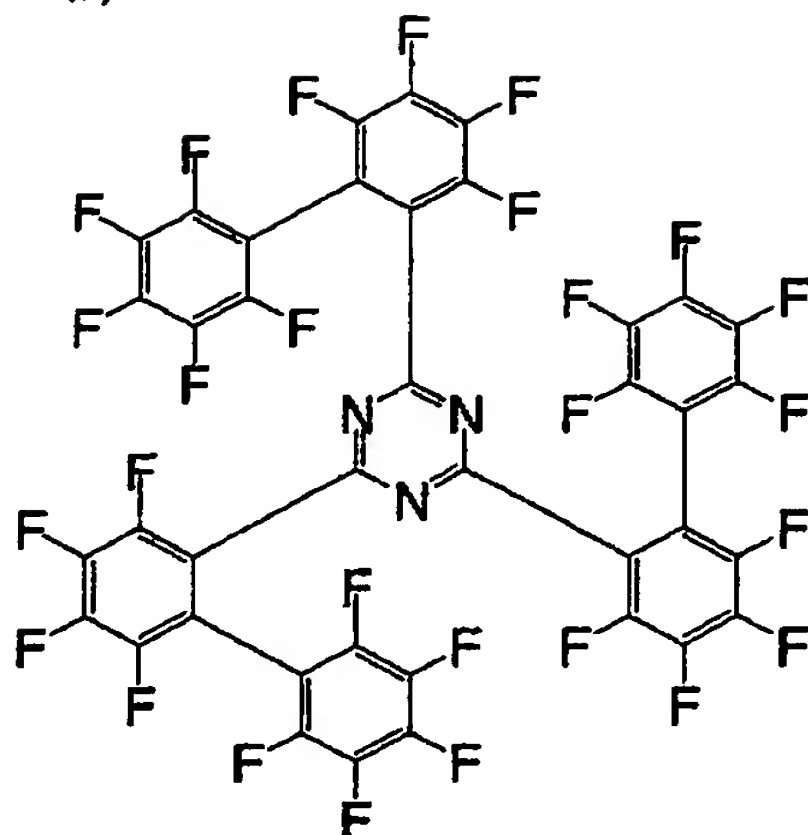
(I-6)



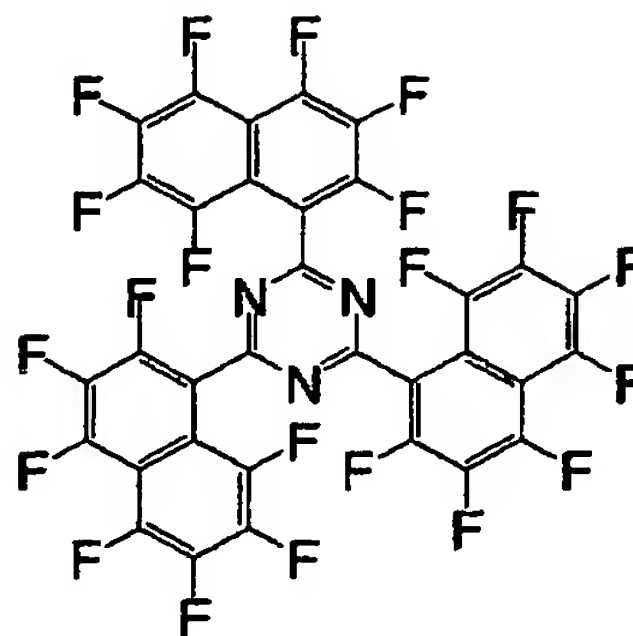
【 0 0 2 6 】

【化 6】

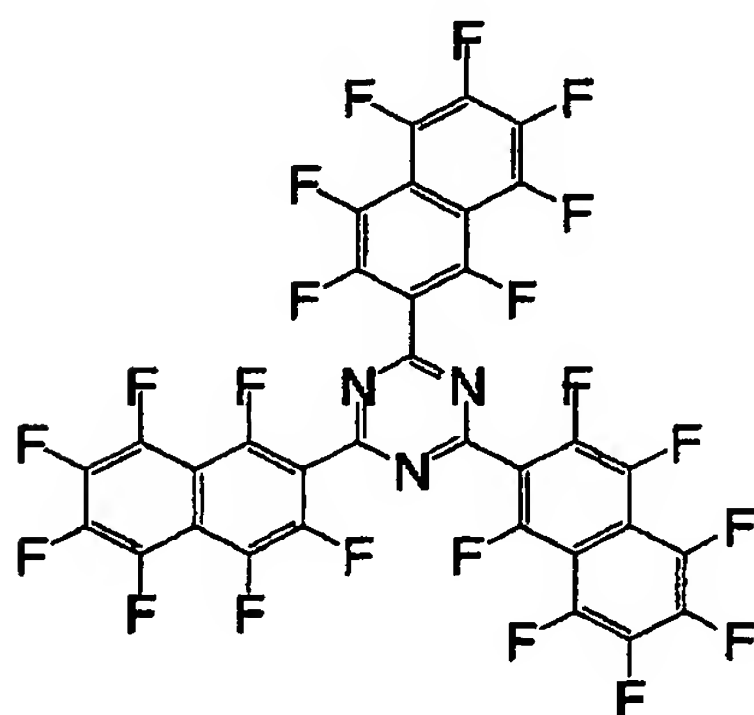
(I-7)



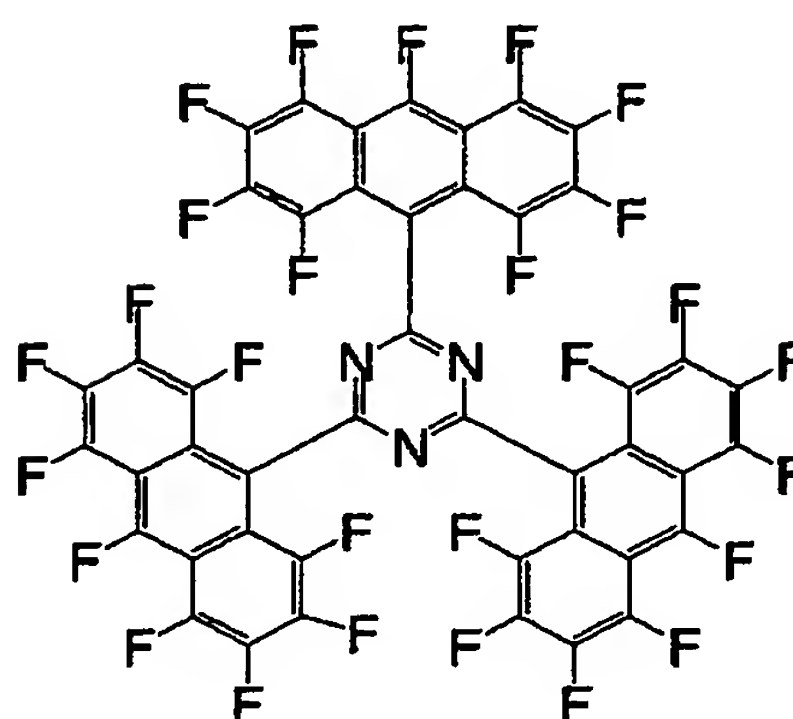
(I-8)



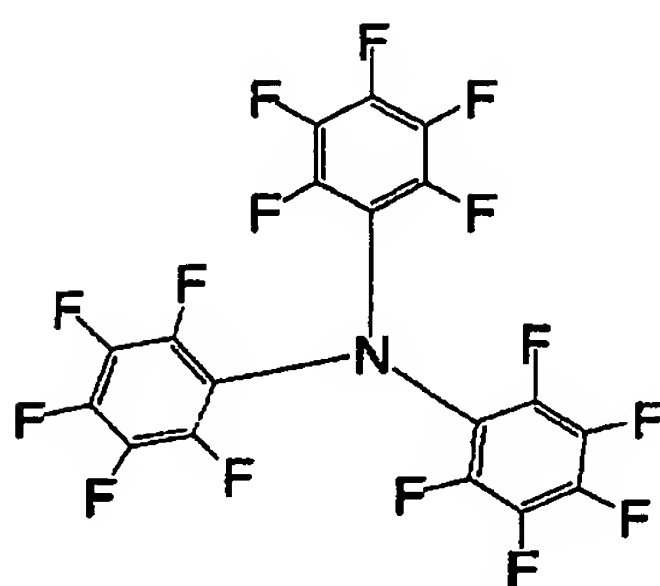
(I-9)



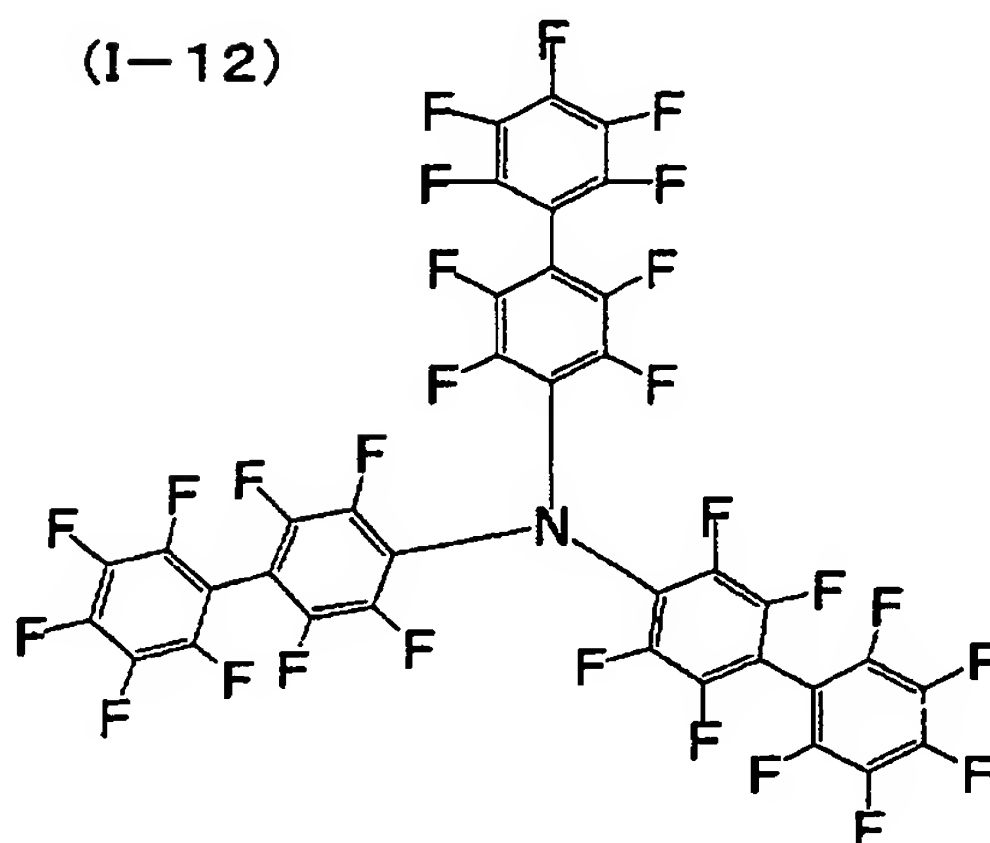
(I-10)



(I-11)



(I-12)



【 0 0 2 7 】

本発明において、一般式（I）で表される化合物は、種々の公知の合成法にて

合成することが可能である。例えば、モノメタル化したペルフルオロアリアル誘導体（例えばペンタフルオロフェニルリチウム）と塩化シアヌルを反応させることにより合成できる。

## 【 0 0 2 8 】

本発明の発光素子は、励起一重項状態からの発光を利用するものでも、励起三重項状態からの発光を利用するものでもいずれでもよい。本発明の発光素子としては、励起三重項状態からの発光を利用することが好ましい。なお、本発明において、励起一重項状態からの発光とは蛍光と同義であり、励起三重項状態からの発光とはりん光と同義である。

## 【 0 0 2 9 】

本発明の発光素子が、励起三重項状態からの発光を利用する場合、りん光を発する材料（以下、適宜「りん光発光材料」と称する。）としては、特に限定されないが、好ましくは遷移金属錯体であり、より好ましくはイリジウム、白金、レニウム、ルテニウム錯体であり、さらに好ましくはイリジウム、白金錯体であり、特に好ましくはイリジウム錯体である。前記遷移金属錯体の中でも、特に好ましくはオルトメタル化錯体である。オルトメタル化錯体 (Orthometalated Complex) とは、山本明夫著「有機金属化学 基礎と応用」の 1 5 0 頁及び 2 3 2 頁（裳華房、1 9 8 2 年）や H. Yersin 著「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」7 1 ～ 7 7 頁及び 1 3 5 ～ 1 4 6 頁（Springer-Verlag、1 9 8 7 年）等に掲載されている化合物群の総称である。

## 【 0 0 3 0 】

上記りん光発光材料としては、2 0 ℃でのりん光量子収率が 7 0 % 以上であるのが好ましく、より好ましくは 8 0 % 以上であり、さらに好ましくは 8 5 % 以上である。この場合、りん光量子収率の最大値は 1 0 0 % であり、最も好ましくは 1 0 0 % である。また、りん光極大波長は 3 0 0 n m 以上、5 0 0 n m 以下であるのが好ましく、より好ましくは 3 0 5 n m 以上、4 9 5 n m 以下であり、さらに好ましくは 3 1 0 n m 以上、4 9 0 n m 以下であり、特に好ましくは 3 1 5 n m 以上、4 8 0 n m 以下である。

## 【 0 0 3 1 】

本発明の発光素子の発光素子システムとしては、有機EL素子が好ましい。該有機EL素子において、前記特定の化合物は、電子輸送材料（正孔阻止材料を含む）、又は発光材料と同一層に使用されるホスト材料として用いる形態が好ましく、電子輸送材料として用いる形態が最も好ましい。

## 【 0 0 3 2 】

本発明の発光素子の構成要素に関してさらに詳細に説明する。

本発明の発光素子は、一对の電極（陽極と陰極）間に、発光層または発光層

上述のごとく、本発明の発光素子は、一对の電極（陽極と陰極）間に、発光層を含む少なくとも一層の有機層を有し、該有機層の少なくとも一層が、前記特定の化合物を含有することを特徴とする。

## 【 0 0 3 3 】

前記特定の化合物を含む有機層における該化合物の質量比は、電子輸送材料として用いる場合には、好ましくは60～100質量%であり、さらに好ましくは70～100質量%である。ホスト材料として用いる場合には、好ましくは50～99.9質量%であり、さらに好ましくは60～99質量%である。

## 【 0 0 3 4 】

本発明の発光素子における有機層の形成方法は、特に限定されず、抵抗加熱蒸着法、電子写真法、電子ビーム法、スパッタリング法、分子積層法、塗布法（スプレーコート法、ディップコート法、含浸法、ロールコート法、グラビアコート法、リバースコート法、ロールブラッシュ法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、スピンコート法、フローコート法、バーコート法、マイクログラビアコート法、エアードクターコート、ブレードコート法、スクイズコート法、トランスファーロールコート法、キスコート法、キャストコート法、エクストルージョンコート法、ワイヤーバーコート法、スクリーンコート法等）、インクジェット法、印刷法、転写法などの方法が可能である。中でも素子の特性、製造の容易さ、コストなどを勘案すると、抵抗加熱蒸着法、塗布法、転写法が好ましい。

発光素子が2層以上の積層構造を有する場合、上記方法を組み合わせて製造することも可能である。

## 【 0 0 3 5 】

有機層の形成方法として、上記塗布法を用いる場合には、塗布液を調整する際に、各層に含有される材料と樹脂成分とを共に溶解又は分散することができる。このとき用いる樹脂成分としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。

なお、本発明の発光素子は、通常、高い発光効率を得難い塗布法により発光層を形成した場合であっても、優れた発光特性を発揮することができるものである。

#### 【 0 0 3 6 】

本発明の発光素子における有機層は、少なくとも発光層を含むが、このほか正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有していてもよい。また、これらの各層は、それぞれ他の機能を備えたものであってもよい。前記特定の化合物は、これらの層のいずれに含まれていてもよい。以下、各層の詳細について説明する。

#### 【 0 0 3 7 】

正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。具体例としては、カルバゾール、イミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ポリアリーールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリーールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン、芳香族ジメチリディン化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、又はこれらの化合物の誘導体等が挙げられる。

#### 【 0 0 3 8 】



正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は、特に限定されるものではないが、通常 1 nm $\sim$ 5  $\mu$ m の範囲のものが好ましく、より好ましくは 5 nm $\sim$ 1  $\mu$ m であり、更に好ましくは 10 nm $\sim$ 500 nm である。

正孔輸送層は、上述した材料の 1 種又は 2 種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

## 【 0 0 3 9 】

電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入され得た正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。具体例としては、例えばトリアゾール、トリアジン、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、シロール、ナフタレンペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、又は上記化合物の誘導体等が挙げられる。

## 【 0 0 4 0 】

電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常 1 nm $\sim$ 5  $\mu$ m の範囲のものが好ましく、より好ましくは 5 nm $\sim$ 1  $\mu$ m であり、更に好ましくは 10 nm $\sim$ 500 nm である。

電子注入層、電子輸送層は、上述した材料の 1 種又は 2 種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

## 【 0 0 4 1 】

発光層の材料としては、蛍光材料、りん光発光材料、電界印加時に陽極又は正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に、陰極又は電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光する機能を有する層を形成することができる材料であれば特に限定されない。

## 【 0 0 4 2 】

発光層に用いる化合物としては、例えば、ベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ペリレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、ピラリジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、スチリルアミン、芳香族ジメチリディン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体、フェニルピリジン誘導体の金属錯体、有機金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、又は上記化合物の誘導体等が挙げられる。

但し、発光層に含まれる材料のうち、少なくとも一種は、前記したりん光発光材料であることが好ましい。

#### 【 0 0 4 3 】

発光層の膜厚は、特に限定されるものではないが、通常 1 nm ~ 5 μm の範囲のものが好ましく、より好ましくは 5 nm ~ 1 μm であり、更に好ましくは 10 nm ~ 500 nm である。

#### 【 0 0 4 4 】

保護層の材料としては、水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。

その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni 等の金属、MgO、SiO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等の金属酸化物、MgF<sub>2</sub>、LiF、AlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。

#### 【 0 0 4 5 】

保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、M B E（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマC V D法、レーザーC V D法、熱C V D法、ガスソースC V D法、コーティング法、インクジェット法、印刷法、転写法、電子写真法を適用できる。

## 【 0 0 4 6 】

陽極は、正孔注入層、正孔輸送層、発光層等に正孔を供給するものである。

陽極の材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、又はこれらの混合物等を用いることができ、好ましくは、仕事関数が4 e V以上の材料である。具体例としては、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（I T O）等の導電性金属酸化物、或いは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物、又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅等の無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の有機導電性材料、及びこれらとI T Oとの混合物・積層物等が挙げられる。好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高伝導性、透明性等の観点からI T Oが好ましい。

## 【 0 0 4 7 】

陽極の膜厚は、材料により適宜選択可能であるが、通常1 0 n m ~ 5 μ mの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 0 n m ~ 1 μ mであり、更に好ましくは1 0 0 n m ~ 5 0 0 n mである。

## 【 0 0 4 8 】

陽極は、通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板等の上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカ等のバリアコートをしたものを使用することが好ましい。基板の厚みは機械的強度を保つのに十分な厚みであれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0. 2 m m以上、好ましくは0. 7 m m以上のものを用いる。

## 【 0 0 4 9 】

陽極の作製には、材料によって種々の方法が用いられるが、例えば、ITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、イオンプレーティング法、化学反応法（ゾルーゲル法等）、スプレー法、ディップ法、熱CVD法、プラズマCVD法、ITO分散物の塗布等の方法で膜形成される。

陽極は、洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げ、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理等が効果的である。

## 【 0 0 5 0 】

陰極は、電子注入層、電子輸送層、発光層等に電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層等の陰極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。

陰極の材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、又はこれらの混合物を用いることができる。具体例としては、アルカリ金属（例えばLi、Na、K、Cs等）又はそのフッ化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）又はそのフッ化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金又はそれらの混合金属、リチウム-アルミニウム合金又はそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金又はそれらの混合金属、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属が挙げられる。これらの中でも、好ましくは仕事関数が4 eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム-アルミニウム合金又はそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金又はそれらの混合金属等である。

## 【 0 0 5 1 】

陰極の膜厚は、材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm～1 μmであり、更に好ましくは100 nm～1 μmである。

## 【 0 0 5 2 】

陰極の作製には、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法等の方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成

することも可能であり、また予め調整した合金を蒸着させてもよい。

陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百 $\Omega$ /□以下が好ましい。

【 0 0 5 3 】

本発明の発光素子は、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、光通信などに好適に利用できる。

【 0 0 5 4 】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 5 5 】

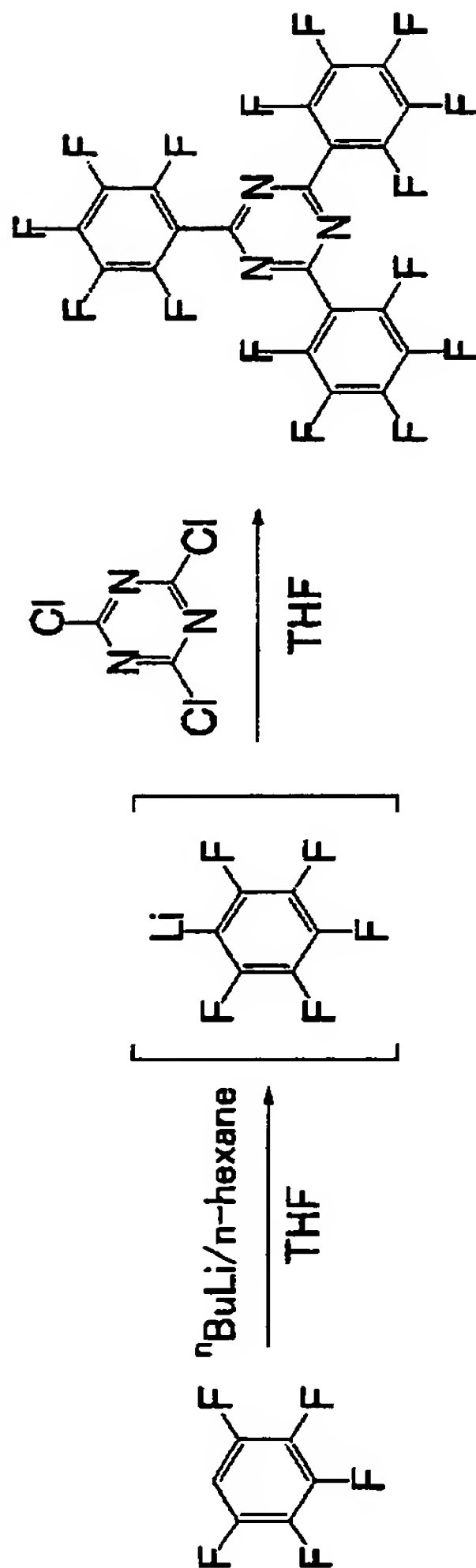
〔合成例 1〕

＜例示化合物（I-1）の合成＞

ペンタフルオロベンゼン（東京化成）5.0 g をテトラヒドロフラン 120 mL に溶解させ、溶液を $-70^{\circ}\text{C}$ に冷却した。n-ブチルリチウム/n-ヘキサン溶液（1.6 M）（和光純薬）18.6 mL を30分かけてゆっくりと滴下し、滴下終了後、 $-70^{\circ}\text{C}$ で30分攪拌した。塩化シアヌル（東京化成）1.83 g のテトラヒドロフラン 50 mL 溶液を $-70^{\circ}\text{C}$ で滴下した後、室温まで昇温し、室温で1時間攪拌した。反応混合物を水に投入し、析出した白色固体を濾取し、水およびメタノール、クロロホルムでよく洗浄した。乾燥後マススペクトルにより例示化合物（I-1）の構造を確認した。

【 0 0 5 6 】

【化 7】



【0 0 5 7】

〔実施例 1〕

＜有機 EL 素子の作製＞

25 mm × 25 mm × 0.7 mm のガラス基板上に ITO を 150 nm の厚さで成膜したもの（東京三容真空（株）製）を透明支持基板とした。この透明支持基板をエッチング、洗浄後、TPD（N，N'-ジフェニル-N，N'-ジ（m-トリル）-ベンジジン）を 50 nm 蒸着し、この上に下記化合物 a 及び化合物 b を 34 : 2 の質量比で 36 nm 蒸着し、さらにこの上に、例示化合物（I-1



) を 3 6 n m 蒸着した。

得られた有機薄膜上に、パターニングしたマスク（発光面積が 4 m m × 5 m m となる）を装着し、フッ化リチウムを 3 n m 蒸着した後、アルミニウムを 6 0 n m 蒸着して実施例 1 の有機 E L 素子を作製した。

【 0 0 5 8 】

< 評価 >

－ 評価方法 －

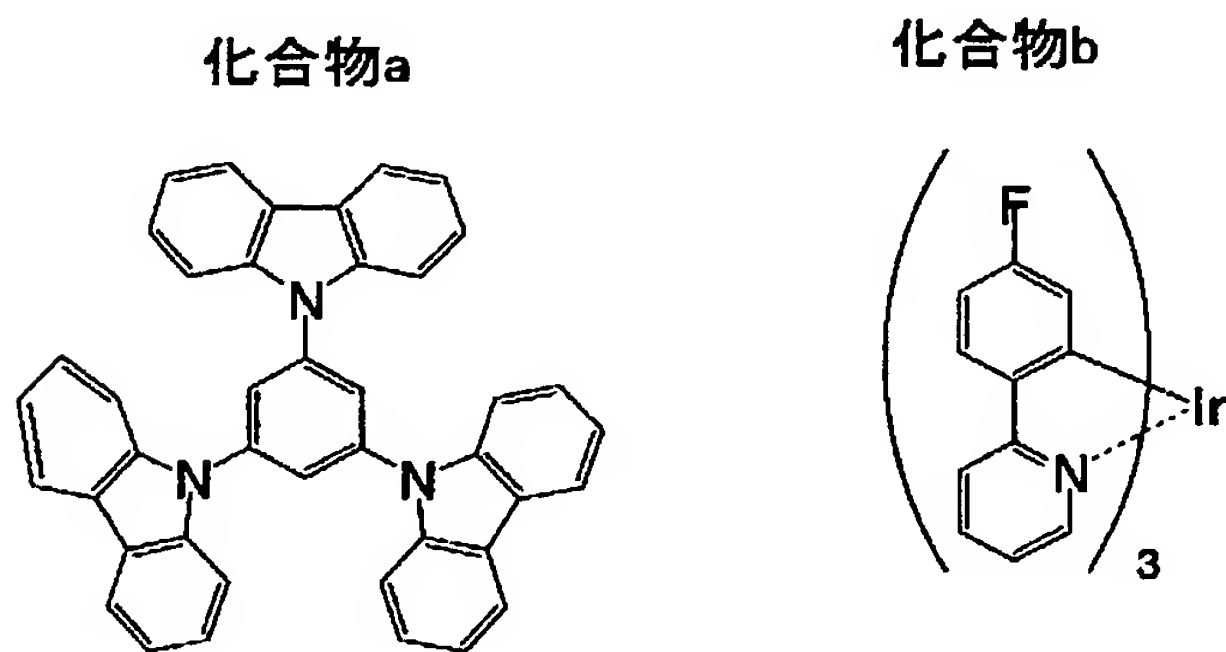
得られた有機 E L 素子に、東陽テクニカ製ソースメジャーユニット 2 4 0 0 を用いて、直流定電圧を E L 素子に印加し、発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計 B M - 8、発光波長と C I E 色度座標を浜松ホトニクス社製スペクトルアナライザー P M A - 1 1 を用いて測定した。

－ 評価結果 －

C I E 色度座標が ( x , y ) = ( 0 . 1 9 , 0 . 4 8 ) の発光が得られ、外部量子効率 は 7 . 6 % であった（励起三重項状態からの発光）。

この素子を室温で一週間放置後に、同様に評価を行ったところ、外部量子効率は 7 . 4 % であった。

【 化 8 】



【 0 0 5 9 】

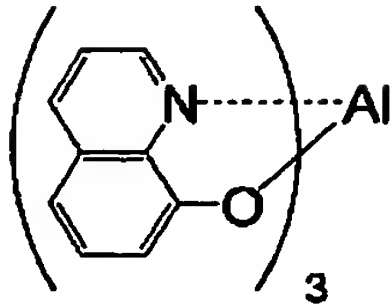
[ 比較例 1 ]

例示化合物 ( I - 1 ) の代わりに、下記化合物 c を用いた以外は、実施例 1 と同様にして比較例 1 の有機 E L 素子を作製した。

【 0 0 6 0 】

## 【化 9】

## 化合物c



## 【0 0 6 1】

有機EL素子を、実施例1と同様に評価したところ、CIE色度座標が(x, y) = (0.24, 0.55)の発光が得られ、外部量子効率 は 1.7%であった。

この素子を室温で一週間放置後に、同様に評価を行ったところ、外部量子効率は0.4%であった。

## 【0 0 6 2】

## [実施例2]

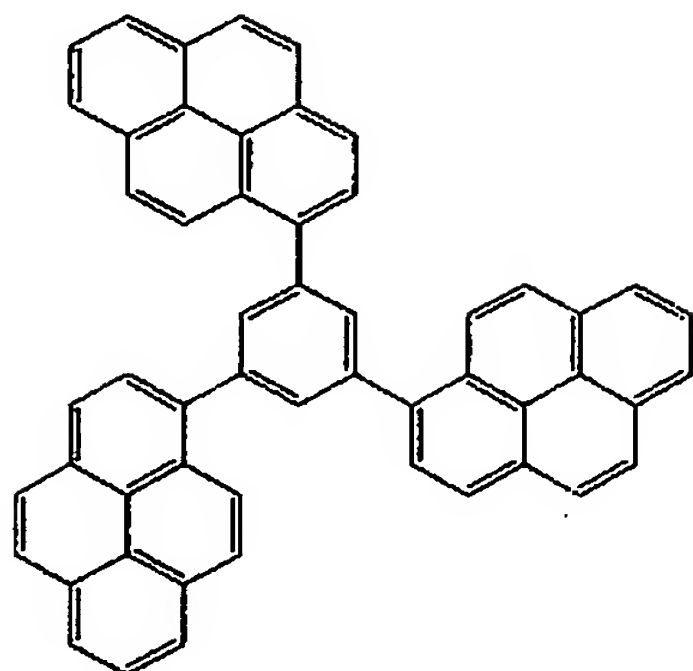
実施例1と同様に洗浄したITO基板に、 $\alpha$ -NPD (N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ( $\alpha$ -ナフチル)-ベンジジン) を40nm蒸着し、この上に下記化合物d (青色発光材料) を20nm蒸着し、この上に例示化合物(I-1) を40nm蒸着した。得られた有機薄膜上にパターンニングしたマスク (発光面積が4mm×5mmとなる) を装着し、マグネシウム:銀=10:1を50nm共蒸着した後、銀50nmを蒸着し、実施例2の有機EL素子を作製した。

## 【0 0 6 3】



【化 1 0】

化合物d



【 0 0 6 4】

得られた有機 E L 素子を、実施例 1 と同様に評価したところ、C I E 色度座標が  $(x, y) = (0.15, 0.28)$  の発光が得られ、外部量子効率 3.0 % であった（励起一重項状態からの発光）。

この素子を室温で一週間放置後に、同様の評価を行ったところ、外部量子効率は 2.7 % であった。

【 0 0 6 5】

〔比較例 2〕

例示化合物 (I-1) の代わりに、前記化合物 c を用いた以外は、実施例 2 と同様にして比較例 2 の有機 E L 素子を作製した。

【 0 0 6 6】

得られた有機 E L 素子を、実施例 1 と同様に評価したところ、C I E 色度座標が  $(x, y) = (0.25, 0.47)$  の発光が得られ、外部量子効率は 1.8 % であった。

この素子を室温で一週間放置後に、同様に評価を行ったところ、外部量子効率は 1.0 % であった。

【 0 0 6 7】

〔実施例 3〕

実施例 1 と同様にして洗浄した I T O 基板に、B a y t r o n P (バイエル社製) をスピコートにより塗布し、150℃で1.5時間、真空乾燥して膜厚 7

0 nmの薄膜を得た。この上に、ポリ（N-ビニルカルバゾール）40 mg、化合物 b 1 mg をジクロロエタン 2.5 mL に溶解した溶液をスピンコートし、100 nmの膜厚に成膜した。さらにこの上に例示化合物（I-1）を40 nm蒸着した。得られた有機薄膜上にパターンニングしたマスク（発光面積が4 mm×5 mmとなる）を装着し、フッ化リチウムを3 nm蒸着した後、アルミニウムを60 nm蒸着して実施例3の有機EL素子を作製した。

## 【0068】

得られた有機EL素子を、実施例1と同様に素子評価したところ、CIE色度座標が $(x, y) = (0.19, 0.50)$ の発光が得られ、外部量子効率1.5%であった（励起三重項状態からの発光）。

この素子を室温で一週間放置後に、同様の評価を行ったところ、外部量子効率は1.3%であった。

## 【0069】

## [比較例3]

例示化合物（I-1）の代わりに、前記化合物 c を用いた以外は、実施例3と同様にして比較例3の有機EL素子を作製した。

## 【0070】

得られた有機EL素子を、実施例1と同様に評価したところ、CIE色度座標が $(x, y) = (0.25, 0.53)$ の発光が得られ、外部量子効率は0.2%であった。

この素子を室温で一週間放置後に、同様に評価を行ったが、素子は発光しなかった。

## 【0071】

実施例1～3及び比較例1～3の結果より、本発明の発光素子は、発光特性（高輝度、高発光効率）に優れ、かつ耐久性に優れたものであることが判った。

即ち、本発明の発光素子は、励起三重項状態からの発光を利用する場合でも、励起一重項状態からの発光を利用する場合でも、また、発光層を通常発光効率が低い塗布法で作製した場合でも、外部量子効率が高く、発光特性に優れ、かつ耐久性にも優れた発光素子であることが判った。さらには、発光色の色純度も向上

した発光素子であることが判った。

【 0 0 7 2 】

【発明の効果】

本発明の発光素子によれば、高い発光輝度、発光効率を示し、かつ耐久性に優れた発光素子を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い発光輝度、発光効率を示し、かつ耐久性に優れた発光素子を提供する。

【解決手段】 一対の電極間に、発光層を含む少なくとも一層の有機層を有する発光素子であって、該有機層の少なくとも一層が、実質的に、炭素原子、フッ素原子、及び窒素原子から構成される化合物を少なくとも一種含有することを特徴とする発光素子である。

【選択図】 なし

特 2 0 0 2 - 2 4 1 6 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社